



PCT/FR2004/050494

12 OCT. 2004

REC'D 18 JAN 2005

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B14334.JL-DD2625YL	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		MICRO-CAPTEURS ET NANO-CAPTEURS D'ESPECES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES A PLASMONS DE SURFACE.	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom Rue Code postal et ville Pays Nationalité Forme juridique		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33, rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème France France Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind	
5A MANDATAIRE			
Nom Prénom Qualité Cabinet ou Société Rue Code postal et ville N° de téléphone N° de télécopie Courrier électronique		LEHU Jean Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068 BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 01 53 83 94 00 01 45 63 83 33 brevets.patents@brevallex.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages
Texte du brevet		textebrevet.pdf	23
Dessins		dessins.pdf	3
Pouvoir général		D 17, R 5, AB 1 page 3, figures 5, Abrégé: page 1, Fig.2	

7 MODE DE PAIEMENT					
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant			
Numéro du compte client		024			
8 RAPPORT DE RECHERCHE					
Etablissement immédiat					
9 REDEVANCES JOINTES		Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt		EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	12.00	180.00
Total à acquitter		EURO			500.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

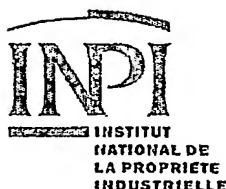
Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	9 octobre 2003
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique Dépôt en ligne: X Dépôt sur support CD:
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350663
Vos références pour ce dossier	B14334.JL-DD2625YL

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

MICRO-CAPTEURS ET NANO-CAPTEURS D'ESPECES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES A PLASMONS DE SURFACE.

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	Indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	9 octobre 2003 14:08:19
Empreinte officielle du dépôt	74:FF:27:EB:79:34:CC:3C:7A:C9:93:42:9F:32:5F:7B:4F:65:74:55

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 28 bis, rue de Saint-Petersbourg
NATIONAL DE 75000 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

MICRO-CAPTEURS ET NANO-CAPTEURS D'ESPECES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES A PLASMONS DE SURFACE

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne de nouveaux capteurs d'espèces chimiques et biologiques à plasmons de surface pouvant être délocalisés ou localisés.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Les plasmons de surface sont des modes électromagnétiques se propageant sur une surface conductrice métallique et qui sont la conséquence d'une oscillation longitudinale de la densité de charges due au mouvement collectif des électrons situés à la surface du métal. Les plasmons de surface peuvent être excités optiquement. On met ainsi en évidence des résonances qui sont directement liées aux divers modes de propagation des plasmons de surface.

Les plasmons de surface qui peuvent être excités sont dits « délocalisés » ou « localisés ». On les distingue principalement par leur longueur de propagation.

Les utilisations les plus fréquentes, dans l'état de l'art actuel, concernent préférentiellement les plasmons de surface délocalisés qui se propagent sur des distances supérieures à la longueur d'onde de la lumière excitatrice, typiquement de l'ordre de 0,5 micromètre dans le domaine du visible.

Les plasmons de surface localisés sont des ondes qui se propagent sur des distances inférieures à la longueur d'onde de la lumière excitatrice, c'est-à-dire sur des distances submicroniques, voire
5 nanométriques.

Les plasmons de surface sont fortement sensibles aux diverses caractéristiques du milieu environnant. Il est ainsi possible de déterminer, par exemple, les propriétés physico-chimiques d'une ou
10 plusieurs molécules ou de nano-objets déposés sur une surface métallique sur laquelle se propage un plasmon de surface préalablement excité et de réaliser ainsi des détecteurs chimiques et biologiques.

Plusieurs configurations existent pour
15 exciter un plasmon de surface délocalisé. La configuration la plus employée est celle de Kretschmann. Dans cette configuration, une première face d'un prisme est recouverte d'une très mince couche métallique, en or ou en argent, destinée à être mise en
20 contact avec des espèces chimiques ou biologiques à détecter. Un faisceau de lecture est transmis à travers une des faces obliques d'un prisme en verre à réflexion totale interne. Ce faisceau est réfléchi partiellement sur l'interface verre/métal en direction d'un
25 détecteur, une partie de l'énergie du faisceau étant absorbée par le métal. La réflexion totale ayant lieu à l'interface métal/air s'accompagne de la formation d'une onde évanescente qui excite un plasmon de surface à cette même interface. L'excitation du plasmon de
30 surface ne peut se faire que sous certains angles d'illumination. Lorsqu'un plasmon de surface est



excité, l'intensité du faisceau lumineux recueilli par le détecteur décroît du fait de l'énergie transférée au plasmon. En fonction de l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur la première face du prisme, il se forme un
 5 minimum profond dans l'intensité du faisceau lumineux recueilli par le détecteur. Cet angle dépend très fortement du profil de l'indice de réfraction de la surface métallisée, dans l'épaisseur du champ évanescent. Cet indice de réfraction change en fonction
 10 des substances adsorbées sur la couche métallique. L'angle de résonance, correspondant à la formation d'un plasmon de surface, est donc représentatif des substances adsorbées. Il est également possible, à angle d'incidence fixe, d'adapter la longueur d'onde
 15 d'excitation à la résonance plasmon.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention a été réalisée pour améliorer la résolution des capteurs d'espèces
 20 chimiques ou biologiques existants. Elle met en œuvre des plots répartis à la surface d'un support et aptes à immobiliser des espèces chimiques ou biologiques. La taille et la forme des plots, ainsi que leur répartition, peuvent être prévues pour permettre une
 25 résolution à l'échelle des nanomètres. Dans le cadre de l'invention, les plasmons de surface localisés sont particulièrement mis en œuvre, cependant à titre non exclusif.

D'un point de vue général, on met en
 30 évidence, selon l'invention, les modifications des caractéristiques des plasmons de surface dues à un

changement des propriétés optiques du milieu environnant par suite de l'adsorption d'espèces chimiques ou biologiques sur des substrats métalliques. Également selon l'invention, sont identifiées les

5 espèces biochimiques adsorbées sur les plots par spectroscopie Raman exaltée de surface, cette exaltation et par conséquent ce type de spectroscopie étant possible grâce aux résonances plasmons des plots métalliques.

10 L'invention a donc pour objet un micro-capteur ou un nano-capteur d'espèces chimiques ou biologiques à plasmons de surface, caractérisé en ce qu'il comprend des plots répartis à la surface d'un support, les plots comprenant au moins un matériau

15 électriquement conducteur et étant aptes à immobiliser lesdites espèces chimiques ou biologiques, les plots ayant une dimension comprise entre 0,5 μm et quelques dizaines de μm dans le cas d'un micro-capteur et une dimension inférieure à 0,5 μm dans le cas d'un nano-

20 capteur.

Dans le cadre de la présente invention, les nano-capteurs sont définis comme étant ceux dont les plots ont une dimension inférieure à 0,5 μm (dimension correspondant approximativement à la limite de

25 diffraction expérimentale d'un système optique) et les micro-capteurs sont ceux dont les plots ont une dimension supérieure à 0,5 μm .

Avantageusement, les plots sont répartis à la surface du support selon une matrice

30 bidimensionnelle.



Les plots peuvent avoir une section transversale (c'est-à-dire dans un plan parallèle à la surface du support) en forme de cercle ou d'ellipse. Si le capteur est un micro-capteur, la section des plots a sa plus grande dimension comprise entre 0,5 μm et quelques dizaines de μm . Si le capteur est un nano-capteur, la section des plots a sa plus grande dimension inférieure à 0,5 μm .

Le micro-capteur ou le nano-capteur peut comprendre au moins deux réseaux de plots, la forme de la section des plots de l'un des réseaux étant différente de la forme de la section des plots de l'autre réseau.

Le matériau électriquement conducteur des plots peut être de l'or ou de l'argent.

Les plots peuvent être formés par la superposition d'au moins deux couches métalliques différentes. Ils peuvent aussi être formés par la superposition d'une couche métallique solidaire du support et d'une couche ultramince (quelques nm d'épaisseur) d'un matériau permettant l'accrochage des espèces chimiques ou biologiques.

La surface du support peut être une surface d'un matériau choisi parmi les matériaux diélectriques, les matériaux semiconducteurs et les matériaux métalliques.

Avantageusement, le micro-capteur ou le nano-capteur comprend en outre des moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur. Ces moyens peuvent comprendre un film métallique mince directement déposé sur ladite surface du support. Une mince couche

diélectrique peut être intercalée entre le film mince
 métallique et les plots afin d'ajuster la résonance
 plasmon en fonction de l'épaisseur de la couche
 diélectrique. Ces moyens peuvent comprendre un guide
 5 d'onde planaire destiné à véhiculer un mode
 électromagnétique guidé, ce guide d'onde planaire étant
 réalisé à la surface ou sous la surface du support et
 sous les plots. Ils peuvent être constitués par le
 regroupement de plots, la distance séparant ces plots
 10 regroupés étant suffisamment faible pour permettre un
 couplage électromagnétique entre les plots regroupés.
 Si les plots ont une section en forme d'ellipse, ces
 moyens peuvent être constitués par la faible distance
 séparant une extrémité d'un plot selon le grand axe de
 15 l'ellipse de l'extrémité du plot adjacent selon le
 grand axe de l'ellipse, cette faible distance
 permettant un couplage électromagnétique entre les
 plots.

Les moyens permettant d'augmenter la
 20 sensibilité du capteur peuvent comprendre au moins une
 particule associée à un plot. Cette particule peut être
 une particule fixée auxdites espèces chimiques ou
 biologiques. Elle peut être fixée à un objet destiné à
 être placé à proximité d'un plot. Cet objet peut être
 25 la pointe d'un microscope optique en champ proche.
 Cette particule peut être métallique, la sensibilité
 est alors renforcée par le couplage entre les
 résonances plasmons du plot et de la particule. Elle
 peut être constituée d'un matériau fluorescent,
 30 l'émission de fluorescence étant alors exacerbée par la
 résonance plasmon du plot correspondant.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages et particularités apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donné à titre d'exemple non limitatif, accompagnée des dessins annexés parmi lesquels :

- la figure 1 est une vue illustrant le principe de fonctionnement d'un micro-capteur ou d'un nano-capteur selon l'invention,
- la figure 2 est une vue en perspective d'un micro-capteur ou d'un nano-capteur selon la présente invention,
- la figure 3 est une vue regroupant d'autres variantes de réalisation d'un nano-capteur selon la présente invention,
- la figure 4 est une vue de dessus d'un micro-capteur ou d'un nano-capteur selon la présente invention,
- la figure 5 est une vue de dessus d'un autre micro-capteur ou d'un autre nano-capteur selon la présente invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

L'invention va d'abord être décrite en relation avec les figures 1 et 2. La figure 1 illustre le principe de fonctionnement de l'invention tandis que la figure 2 est une vue en perspective d'un capteur selon la présente invention.

Des plots métalliques 2, par exemple en or ou en argent, sont formés à la surface d'un support 1. Le support 1 peut être de nature quelconque : en matériau diélectrique (par exemple en verre),
5 semiconducteur (par exemple en silicium) ou métallique (par exemple une mince couche d'or déposée sur une lame de verre). Les plots sont répartis selon une matrice bidimensionnelle. Ils sont aptes à adsorber, sur leur face supérieure, des espèces chimiques ou biologiques
10 telles que des brins d'ADN.

Dans le cas d'un micro-capteur, les plots 2 peuvent être des plots cylindriques de 0,5 à quelques dizaines de micromètres (par exemple 20, 50 ou 100 μm) de diamètre, séparés centre à centre par des distances
15 de l'ordre de quelques μm à quelques centaines de μm (par exemple de 5 μm à 300 μm). L'épaisseur des plots peut être comprise entre 20 et 500 nm.

Dans le cas d'un nano-capteur, le diamètre des plots est généralement inférieur à 0,5 μm et leur
20 distance centre à centre peut être comprise entre 0,5 μm et 0,5 μm . L'épaisseur des plots peut être comprise entre 10 nm et 100 nm.

L'éclairage 5 des surfaces des plots métalliques à étudier ainsi que la détection des
25 signaux optiques issus de ces plots sont effectuées soit par un microscope optique confocal, cependant à titre non exclusif, préférentiellement dans le cas de plots de taille micronique (diamètre de 1 à plusieurs dizaines de micromètres) associés à des plasmons de
30 surface plutôt délocalisés, soit par un microscope optique en champ proche ou à sonde locale (SNOM pour

« Scanning Near Field Optical Microscope ») dans le cas de plots de taille inférieure à 1 micromètre. Des paramètres d'éclairage particuliers (polarisation, angle d'incidence, longueur d'onde de la source lumineuse excitatrice) permettent l'excitation des plasmons de surface à l'échelle des plots.

Pour l'éclairage 5, on peut envisager la possibilité de créer un continuum de lumière blanche par effets non linéaires (auto-modulation de phase, effet Raman stimulé) dans une fibre optique à partir d'une source laser à impulsions femtoseconde permet de disposer en sortie de fibre optique d'une source de lumière blanche à spectre visible, spatialement confinée et d'intensité suffisante pour l'illumination des échantillons dans une configuration d'optique en champ proche. A titre d'exemple non limitatif, un laser Titane-Saphir, émettant à une longueur d'onde de 800 nm des impulsions de 150 fs, peut être couplé à une fibre à cristaux photoniques de diamètre de cœur de 3 μm et créer un continuum de lumière blanche de 200 mW de puissance.

On peut également envisager un éclairage des plots à travers un prisme à réflexion totale permettant par un éclairage sous onde évanescente d'augmenter le rapport signal sur bruit de la détection.

Une analyse en longueur d'onde de chaque plot permet une signature plasmon du plot concerné avec ou sans espèces adsorbées. Un spectre de référence est effectué au-dessus d'un plot vierge de toute espèce adsorbée. Un deuxième spectre est effectué après

adsorption des espèces. Le décalage spectral entre les deux résonances plasmon permet de détecter la présence et la diversité d'espèces chimiques ou biologiques adsorbées sur chaque plot, ainsi que d'évaluer leur concentration. L'étude de l'échantillon complet peut se faire soit par un balayage du faisceau lumineux au-dessus de l'échantillon fixe, soit par un balayage de l'échantillon sous le faisceau lumineux fixe. Les spectres Raman exalté obtenus par une analyse spectroscopique Raman réalisée au-dessus de chaque plot permettent l'identification des espèces chimiques adsorbées sur les plots.

Des particules métalliques 4 (figure 1), comme par exemple, à titre non limitatif, des sphères d'or ou d'argent de quelques nanomètres de diamètre, solidaires de certaines des espèces biologiques ou chimiques à tester peuvent être utilisées comme marqueurs. Ces particules 4 augmentent la sensibilité de la détection en renforçant le décalage en longueur d'onde des résonances plasmons grâce à un couplage des plasmons localisés de ces particules avec ceux des plots correspondants et en améliorant le rapport signal sur bruit de la détection.

A titre d'exemple non limitatif, un réseau de plots suivant l'invention est lithographié sur un substrat de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ de surface environ comprenant 10 000 plots cylindriques de 5 micromètres de diamètre, 200 nm de hauteur, espacés centre à centre de 10 micromètres.

La figure 3 est une vue regroupant d'autres variantes de réalisation d'un nano-capteur selon la

présente invention. Il s'agit d'une structure de capteur à plasmons de surface localisés particulièrement adaptée à la caractérisation sub-micronique d'objets chimiques ou biologiques.

5 Le nano-capteur schématisé sur la figure 3 est constitué d'un réseau de nanoplots métalliques 12 de très faibles dimensions formées sur un substrat 11 et sur lesquels sont adsorbées les espèces 13 à détecter. A titre d'exemple non limitatif, le réseau de
10 plots suivant l'invention est lithographié sur un substrat de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de surface environ comprenant 400 plots cylindriques de 50 nm de diamètre, 20 nm de hauteur et espacés centre à centre de 500 nm.

On utilise préférentiellement, mais à titre
15 non limitatif, des nanoplots 12 de forme cylindrique à section circulaire ou elliptique, d'une dimension typique de quelques dizaines de nm (de 20 à 100 nm), d'une hauteur de 10 à 20 nm et espacés d'environ 100 nm à 500 nm. Ces plots sont réalisés préférentiellement
20 par la technique de lithographie électronique (réalisation de plots en PMMA par insolation par des électrons suivie d'une métallisation, et enfin d'un « lift-off »). Les figures 4 et 5 montrent respectivement un réseau de plots cylindriques
25 (cylindres de révolution) en or 22 de diamètre 100 nm et de hauteur 70 nm, espacés centre à centre de 300 nm, et un réseau de plots à section en forme d'ellipse, en or 32 de hauteur 50 nm, de grand axe 65 nm et de petit axe 40 nm, espacés entre petits axes de 150 nm et
30 espacés entre grands axes de 200 nm. Il est possible d'ajuster les longueurs d'onde des résonances plasmons

en modifiant la taille et/ou la forme des plots. L'ajustement de cette longueur d'onde de résonance à la longueur d'onde d'excitation d'un laser permet d'augmenter la sensibilité de détection dans le cas
5 d'une identification des espèces biochimiques par spectroscopie Raman exaltée de surface. L'ajustement de la longueur d'onde de résonance des plots à la longueur d'onde d'absorption ou d'émission (de fluorescence) de
10 particules fluorescentes 19 (boîtes quantiques ou molécules organiques, à titre non limitatif), jouant le rôle de marqueurs et pouvant aussi être fixées sur les espèces biochimiques permet également d'augmenter le signal de fluorescence émis par les marqueurs.

Le capteur peut également être constitué de
15 plusieurs réseaux de particules de nanoplots fabriqués sur un même substrat, chaque réseau ayant ses propres caractéristiques géométriques. Par exemple, à titre non limitatif, les réseaux des figures 4 et 5 peuvent être réalisés sur un même substrat. Ainsi chaque réseau aura
20 sa propre signature plasmon à une longueur d'onde définie. Par exemple, à titre non limitatif, la longueur d'onde de résonance de chaque réseau peut être ajustée à la longueur d'onde de plusieurs lasers pour identifier les espèces par spectroscopie Raman ou à la
25 longueur d'onde d'absorption ou d'émission de fluorescence de plusieurs marqueurs.

Les nanoplots, de forme cylindrique (à section en forme de cercle ou d'ellipse), à titre non limitatif, peuvent présenter une structure multicouche
30 afin de permettre le greffage de molécules qui ne pourraient pas être directement greffées sur une



surface métallique ou afin d'augmenter la sensibilité et/ou l'accordabilité en longueur d'onde du capteur. Dans le premier cas, (greffage de molécules) par exemple, à titre non limitatif, un plot cylindrique de 5 100 nm de diamètre peut être constitué de deux couches, une couche inférieure de 50 nm d'or et une couche supérieure de 3 nm de silicium. Dans le second cas (sensibilité et/ou accordabilité), par exemple, à titre non limitatif, un plot cylindrique de 100 nm de 10 diamètre peut être constitué de deux couches métalliques, une couche inférieure de 20 nm d'argent et une couche supérieure de 10 nm d'or.

Des particules métalliques 14, par exemple à titre non limitatif des sphères d'or dont le diamètre 15 est typiquement de quelques nm, peuvent être attachées sur les espèces chimiques ou biologiques elles-mêmes pour augmenter la sensibilité de la détection par couplage entre les résonances plasmons des plots 12 et celles des particules métalliques.

20 Des supports spécifiques sur lesquels sont déposés les plots peuvent également augmenter la sensibilité du capteur par couplages entre les plots et un mode électromagnétique guidé. Par exemple, à titre non limitatif, des plots métalliques peuvent être 25 déposés à la surface d'un guide d'onde planaire ou confiné 17 ou sur un film mince métallique présentant des résonances associées à l'excitation de plasmons de surface délocalisés.

Pour augmenter la sensibilité du capteur le 30 motif du réseau peut être constitué de plusieurs sous-structures métalliques 18 (voir la figure 3) couplées

électromagnétiquement entre elles. Ce couplage renforce le champ électromagnétique local associé à la résonance plasmon et donc la sensibilité de la détection. Ce couplage sera d'autant plus fort que les sous-structures seront rapprochées. Il sera également plus fort pour des sous-structures dont les plots ont des sections en forme d'ellipses alignées suivant leur grand axe, grâce aux champs très intenses créés par effet de pointe au voisinage du faible rayon de courbure terminal du grand axe. Par exemple, le motif du réseau peut être composé de trois nanoplots à section en ellipse couplés 18, alignés suivant leur grand axe, de grand axe 65 nm et de petit axe 40 nm, distants de quelques nm, à titre non limitatif.

D'autres objets, particules sphériques fluorescentes (boîtes quantiques ou sphères de latex dopées de colorants organiques par exemple) ou molécules fluorescentes 19, jouant le rôle de marqueurs, peuvent aussi être fixées sur les espèces et ainsi permettre d'augmenter la sensibilité de la détection de la modification de la résonance plasmon des plots lorsque celle-ci est voisine de la longueur d'onde pour laquelle l'absorption des particules ou des molécules 19 est maximale. La perturbation de la résonance plasmon du plot est plus forte en présence d'une espèce absorbante qu'en présence d'une espèce non absorbante.

La détection du signal optique à l'échelle de plots nanométriques c'est-à-dire à une échelle sub-longueur d'onde s'effectue préférentiellement à l'aide d'un microscope confocal si la distance entre plots est



supérieure au micromètre (en deçà, le confocal subit la limite de diffraction) et à l'aide d'un microscope optique en champ proche du type SNOM (pour « Scanning Near Field Optical Microscope ») si la distance entre
5 plots est inférieure au micromètre et à titre non limitatif dans une configuration à sonde sans ouverture.

Une pointe métallique du SNOM à sonde sans
ouverture 21 dans des conditions d'éclairage
10 particulières peut engendrer par effet de pointe une exaltation du champ électromagnétique dans le voisinage de celle-ci renforçant ainsi l'intensité lumineuse à proximité des nano-objets à détecter. Cette pointe permet également, par couplage de sa résonance plasmon,
15 si le matériau constitutif de cette pointe le permet, avec celle du nano-plot métallique 12 et éventuellement celle d'un marqueur métallique 14, des décalages de résonance en longueur d'onde encore plus marqués du système constitué par la pointe, le plot et le
20 marqueur, donc une meilleure sensibilité de la détection optique à l'échelle sub-longueur d'onde. Le rapport signal sur bruit de la détection du signal de champ proche peut être amélioré en faisant vibrer verticalement la sonde au-dessus de l'échantillon.
25 Ainsi, à l'aide d'une détection synchrone ou d'un compteur de photons à deux portes, les champs évanescents confinés au voisinage des plots, permettant la détection de la résonance plasmon avec une haute résolution spatiale, seront extraits du bruit de fond
30 constitué par la diffusion provenant de la surface éclairée. Dans le cas d'une détection synchrone le

signal est démodulé à la fréquence de vibration de la sonde. Dans le cas d'un double compteur de photons, une porte temporelle est ouverte successivement en position basse et en position haute de la vibration de la
5 pointe, le système opérant ensuite une soustraction des deux signaux renforçant ainsi la détection de champs confinés.

Suivant un autre mode d'exploitation de l'invention, on utilise, comme il est montré sur la
10 figure 3, une sonde SNOM sans ouverture (à titre non limitatif) 21 à l'extrémité de laquelle une particule métallique ou fluorescente 20 de très faible taille (typiquement quelques nm) a été fixée. Cette particule
15 lorsqu'elle est fluorescente peut être, à titre non limitatif une molécule ou une boîte quantique fluorescente, et lorsqu'elle est métallique une sphère d'or ou d'argent de quelques nm de diamètre.

Cette particule métallique 20 présente sous une excitation optique 15 des résonances optiques liées
20 à l'excitation de plasmons de surface localisés. Il en résulte au voisinage de la particule 20 sous l'influence des espèces 13 à détecter et à caractériser une modification de la résonance plasmon de la particule 20 mise en évidence par le système de
25 détection du SNOM.

L'exaltation du champ électromagnétique dans le voisinage de la particule 20 peut être renforcée par un couplage entre les résonances plasmons de la particule 20, celles des plots cylindriques à
30 section en forme de cercle ou d'ellipse 12 ou 18,



éventuellement les résonances des marqueurs 14 et le mode électromagnétique guidé 17.

Dans le cas d'une particule fluorescente, la présence d'espèces biochimiques modifie l'intensité et la durée de vie de fluorescence de cette particule. Ainsi, selon la présence ou non des espèces 13 recherchées, les caractéristiques du rayonnement de fluorescence de la particule 20 sont modifiées. La sensibilité de la détection de fluorescence peut être renforcée par la présence des plots 16 si la longueur d'onde de résonance plasmon de ces plots est ajustée à la longueur d'onde d'absorption ou d'émission de fluorescence de la particule 20. La particule fluorescente 20 peut être également utilisée pour renforcer la modification de la résonance plasmon des plots 16 induite par les espèces 13.

Il est à noter que l'invention peut être exploitée en milieu liquide, c'est-à-dire si les espèces chimiques ou biologiques sont dans une solution.

REVENDICATIONS

1. Micro-capteur ou nano-capteur d'espèces chimiques ou biologiques (3, 13) à plasmons de surface, caractérisé en ce qu'il comprend des plots (2, 12, 22, 32) répartis à la surface d'un support (1, 11), les plots comprenant au moins un matériau électriquement conducteur et étant aptes à immobiliser lesdites espèces chimiques ou biologiques, les plots ayant une dimension comprise entre 0,5 μm et quelques dizaines de μm dans le cas d'un micro-capteur et une dimension inférieure à 0,5 μm dans le cas d'un nano-capteur.

2. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que les plots (2, 12, 22, 32) sont répartis à la surface du support (1, 11) selon une matrice bidimensionnelle.

3. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les plots ont une section en forme de cercle ou d'ellipse.

4. Micro-capteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que la section des plots a sa plus grande dimension comprise entre 0,5 μm et quelques dizaines de μm .

5. Nano-capteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que la section des plots a sa plus grande dimension inférieure à 0,5 μm .

6. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux réseaux de plots, la forme de la section des plots de l'un des réseaux étant
5 différente de la forme de la section des plots de l'autre réseau.

7. Micro-capteur ou nano-capteur selon
10 l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit matériau électriquement conducteur est de l'or ou de l'argent.

8. Micro-capteur ou nano-capteur selon
15 l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les plots sont formés par la superposition d'au moins deux couches métalliques différentes.

9. Micro-capteur ou nano-capteur selon
20 l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les plots sont formés par la superposition d'une couche métallique solidaire du support et d'une couche ultramince d'un matériau permettant l'accrochage des espèces chimiques ou biologiques.

25

10. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ladite surface du support est une surface d'un matériau choisi parmi les matériaux diélectriques,
30 les matériaux semiconducteurs et les matériaux métalliques.

11. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur.

12. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que les moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur comprennent un film métallique mince déposé sur ladite surface du support.

13. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'une mince couche diélectrique est intercalée entre le film métallique mince et les plots afin d'ajuster la résonance plasmon en fonction de l'épaisseur de la couche diélectrique.

14. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que les moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur comprennent un guide d'onde planaire (17) destiné à véhiculer un mode électromagnétique guidé, ce guide d'onde planaire étant réalisé à la surface ou sous la surface du support (11) et sous les plots (12).

15. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que les moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur sont constitués par le regroupement de plots (18), la distance séparant ces plots regroupés étant



suffisamment faible pour permettre un couplage électromagnétique entre les plots regroupés.

16. Micro-capteur ou nano-capteur selon la
 5 revendication 11, caractérisé en ce que, les plots
 ayant une section en forme d'ellipse, les moyens
 permettant d'augmenter la sensibilité du capteur sont
 constitués par la faible distance séparant une
 10 extrémité d'un plot selon le grand axe de l'ellipse de
 l'extrémité du plot adjacent selon le grand axe de
 l'ellipse, cette faible distance permettant un couplage
 électromagnétique entre les plots.

17. Micro-capteur ou nano-capteur selon la
 15 revendication 11, caractérisé en ce que les moyens
 permettant d'augmenter la sensibilité du capteur
 comprennent au moins une particule associée à un plot.

18. Micro-capteur ou nano-capteur selon la
 20 revendication 17, caractérisé en ce que ladite
 particule est choisie dans le groupe constitué des
 particules métalliques et des particules fluorescentes.

19. Micro-capteur ou nano-capteur selon la
 25 revendication 17, caractérisé en ce que ladite
 particule est une particule (14) fixée auxdites espèces
 chimiques ou biologiques.

20. Micro-capteur ou nano-capteur selon la
 30 revendication 17, caractérisé en ce que ladite

particule (20) est fixée à un objet destiné à être placé à proximité d'un plot.

5 21. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit objet est la pointe (21) d'un microscope optique en champ proche.

10 22. Utilisation du micro-capteur ou du nano-capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes pour faire de la spectroscopie Raman au niveau de la détection par un système de lecture pour l'identification d'espèces chimiques ou biologiques immobilisées sur les plots du micro-capteur ou du nano-capteur.

15

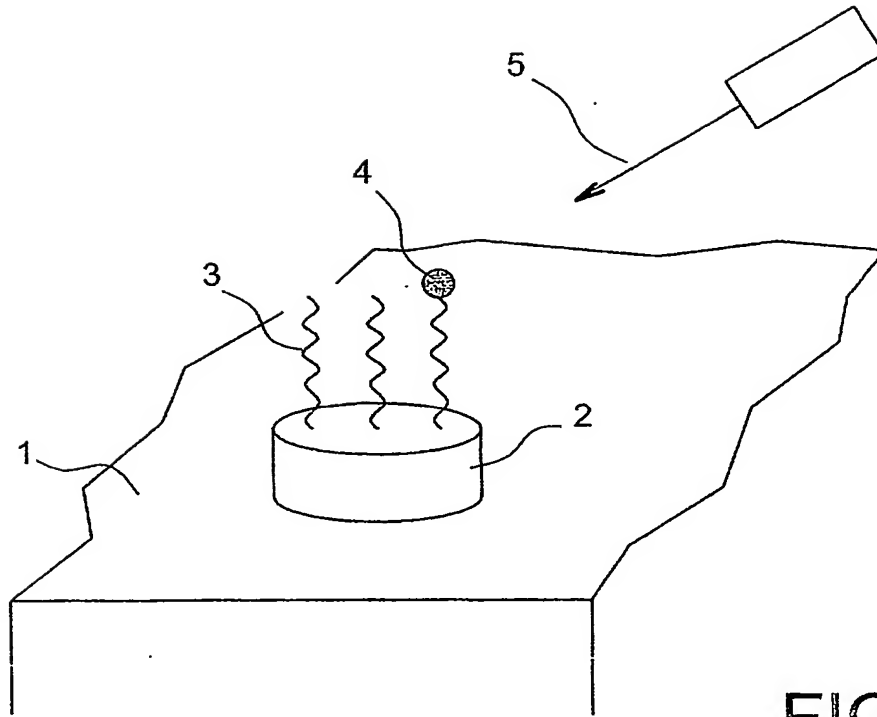


FIG. 1

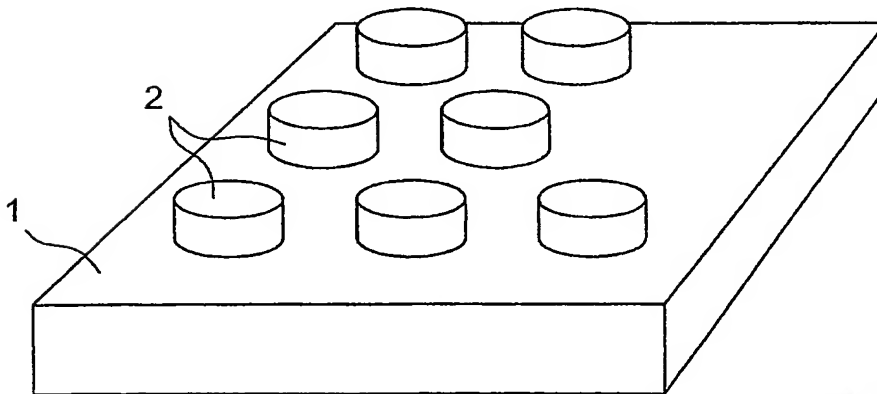


FIG. 2

2 / 3

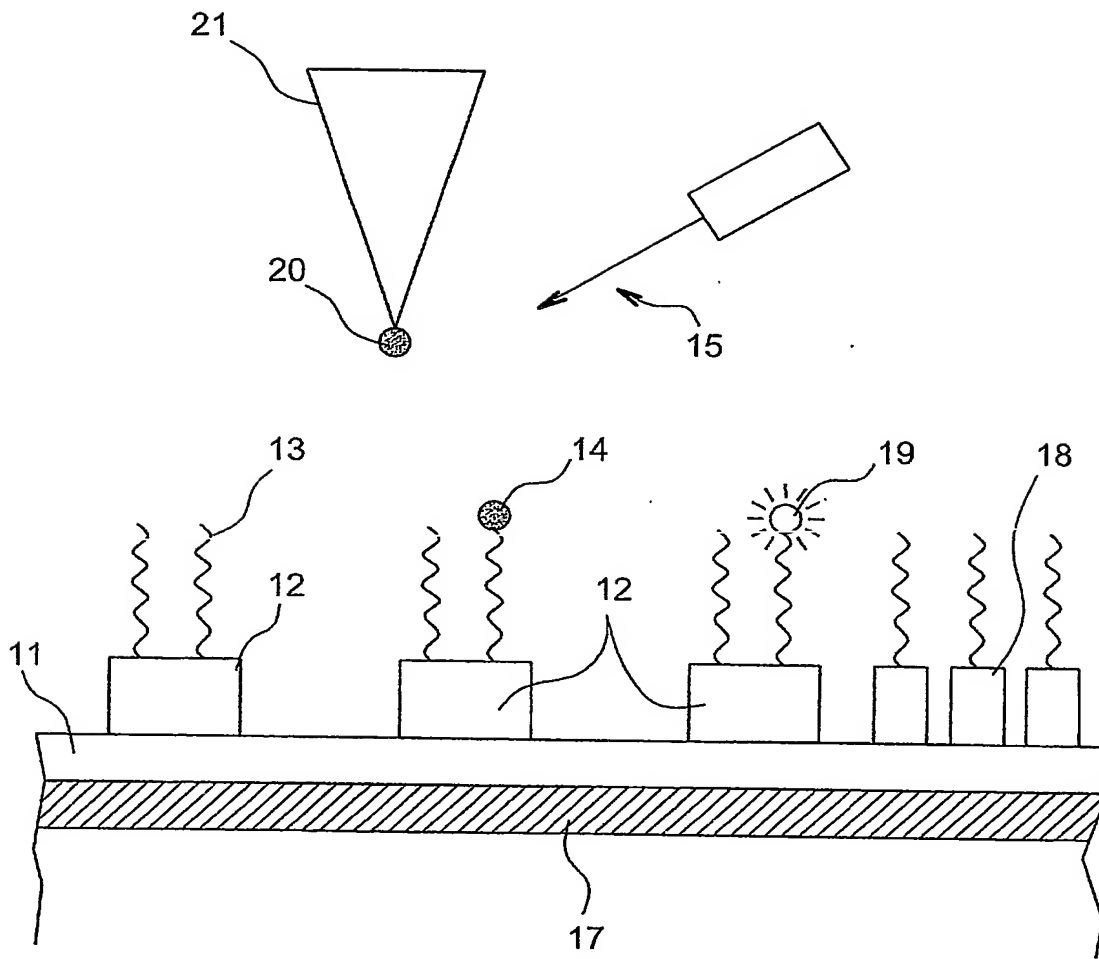


FIG. 3



3 / 3

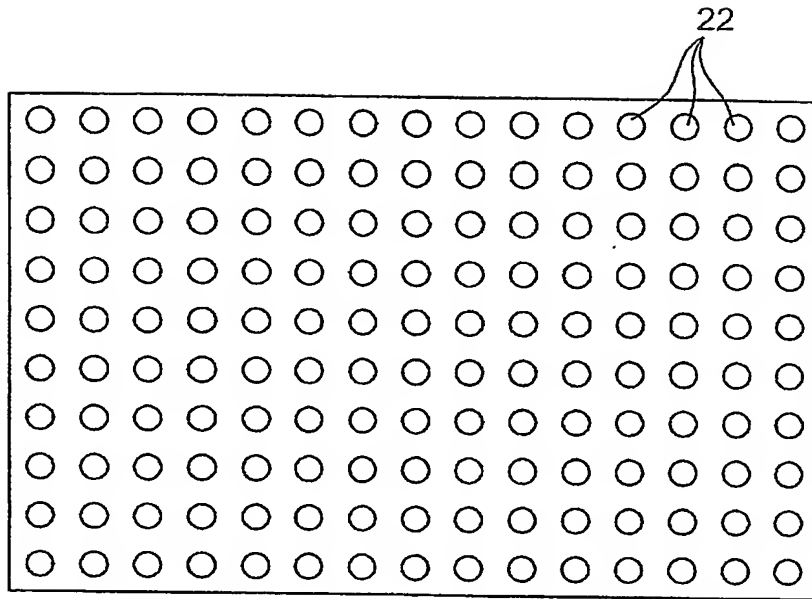


FIG. 4

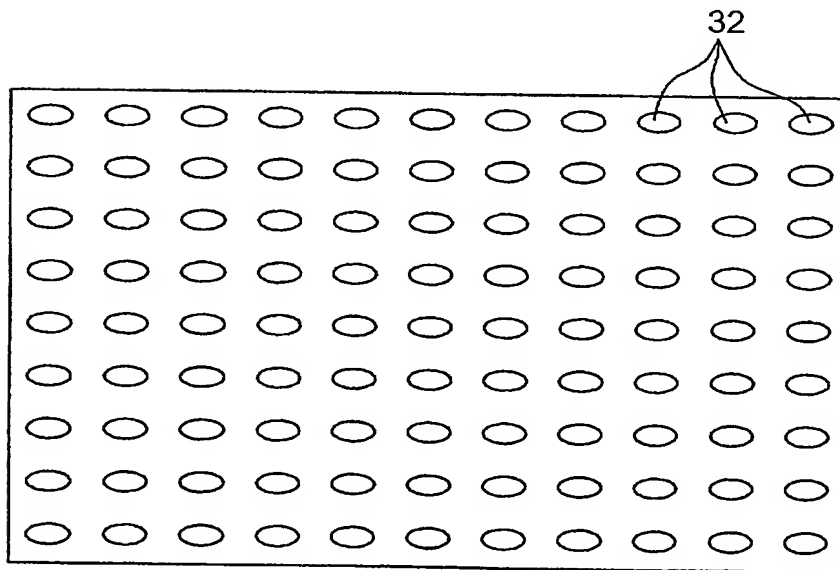


FIG. 5

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 14334.3/JL DD2625YL
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03.50663 DU 09.10.2003
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MICRO-CAPTEURS ET NANO-CAPTEURS D'ESPECES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES A PLASMONS DE SURFACE.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème.		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	CHATON
	Prénoms	Patrick
Adresse	Rue	Loutre
	Code postal et ville	31815701 THEYS
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	BIJEON
	Prénoms	Jean-Louis
Adresse	Rue	31 rue des Terres Roses
	Code postal et ville	1101501 LAVAU
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	ROYER
	Prénoms	Pascal
Adresse	Rue	1 rue des Cordeliers
	Code postal et ville	1101001 TROYES
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
PARIS LE 31 AOUT 2004 J. LEHU		



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2./2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 14334.3/JL DD2625YL
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03.50663 DU 09.10.2003
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) MICRO-CAPTEURS ET NANO-CAPTEURS D'ESPECES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES A PLASMONS DE SURFACE.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème.		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	ADAM
	Prénoms	Pierre Michel
Adresse	Rue	319 rue de l'Eglise
	Code postal et ville	110320 SOMMEVAL
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 31 AOUT 2004 J. LEHU		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT/FR0004/050494

